

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-293726

(43)Date of publication of application : 25.12.1991

(51)Int.Cl.

H01L 21/302  
C23C 14/22  
H01L 21/304  
// C09K 13/00  
C23F 4/00

(21)Application number : 02-035299

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1990

(72)Inventor : MORI ISAMU  
TAINAKA MASAHIRO  
KOBAYASHI YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 02 27752 Priority date : 07.02.1990 Priority country : JP

## (54) MIXTURE GAS COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase an etching speed and to clean in short time by incorporating F2 or interhalogenide and halogen acidic gas.

CONSTITUTION: Mixture gas in which halogen acidic gas is added to not only chlorine fluoride gas but F2, other interhalogenide is remarkably increased in reactivity on the surface of a solid material. Thus, cleaning (etching) speed of ceramic nonoxide or oxide deposit can be increased, cleaning efficiency can be improved, and an operation can be performed at a low temperature. Accordingly, inexpensive device materials can be used in a wide range.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-293726

⑬ Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成3年(1991)12月25日
H 01 L 21/302	F	8122-4M	
C 23 C 14/22		9046-4K	
H 01 L 21/304	3 4 1 D	8831-4M	
// C 09 K 13/00		7043-4H	
C 23 F 4/00	E	7179-4K	

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 混合ガス組成物

⑯ 特 願 平2-35299

⑰ 出 願 平2(1990)2月16日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)2月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-27752

㉑ 発 明 者 毛 利 勇 山口県宇部市草江1丁目2-13  
 ㉒ 発 明 者 田 井 中 正 弘 山口県宇部市大字西岐波2695-9  
 ㉓ 発 明 者 小 林 義 幸 山口県宇部市東小羽山町4丁目5-2  
 ㉔ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

混合ガス組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) F<sub>2</sub> またはインターハロゲン化合物の少なくとも1種以上と含ハロゲン酸性ガスを含有することを特徴とする混合ガス組成物。
- (2) F<sub>2</sub> またはインターハロゲン化合物の少なくとも1種以上と含ハロゲン酸性ガスを含有することを特徴とする混合クリーニングガス組成物。
- (3) F<sub>2</sub> またはインターハロゲン化合物の少なくとも1種以上と含ハロゲン酸性ガスを含有することを特徴とする混合エッチングガス組成物。
- (4) F<sub>2</sub> またはインターハロゲン化合物の少なくとも1種以上と含ハロゲン酸性ガスを含有することを特徴とする混合ガス脱水剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、CVD、真空蒸着、スパッタリング、溶剤等の薄膜形成プロセスにおいて、目的物以外

に堆積した金属や各種化合物を容易に除去するためのクリーニングガス、あるいは半導体材料等の製造において有用なエッチングガス、フッ素化剤、固体表面の水分除去等種々の用途において有用な混合ガス組成物に関するものである。

〔従来技術〕

従来より半導体製造等の薄膜形成プロセス、すなわちCVD、真空蒸着、PVD、シリコンエピタキシー等においては、腐蝕を形成すべき目的物のみでなく装置部材、各種治具等にも多量の堆積物、付着物が生成する。これらを除去する手段として強酸、強アルカリ等による洗浄、機械的研磨あるいはCF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>等をクリーニングガスとして用いプラズマ雰囲気下でクリーニングする方法が実施されている。

しかし、強酸、強アルカリ等による洗浄、機械的研磨においては長期間装置を停止する必要があるほか操作が煩雑で、装置、治具事態が損傷を受けるという問題がある。一方、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>等を用いプラズマエッチングをおこなう方

法においてはプラズマ雰囲気を必要とするため装置上の制約が大きいという問題がある。

そこで、先に本出願人は従来法の問題点を克服すべく検討をおこない、プラズマを使用しなくても十分効果のあるフッ化塩素ガスをクリーニングガスとして用いることを提案した（特開昭64-17857号公報）。

このクリーニングガスは、金属に対しては十分なエッチング速度を有するが、非酸化物系セラミックスや酸化物に対してはエッチング速度が余り高くなく、短時間でクリーニングを終えようとする場合は、温度を金属の場合より高くしなければならず、装置および治具自体がエッチングされる恐れがあるため装置の材質等に制約が出てくるという問題点があった。

また、半導体材料等の製造プロセスにおいては、シリコン、酸化膜等のエッチングは最も重要な工程の一つであるが、最近の高集積化の動きにともない $CF_4$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ 等のガスを用いてプラズマ装置でエッチングするドライプロセスが一

般的になっている。

しかしこの方法でエッチングを実施する場合高周波プラズマやECRプラズマ等に、被エッチング材料を曝すことになり被エッチング材料に与えられるプラズマダメージが大きな問題になってきている。

さらに、 $CF_4$ をはじめとするフッ化炭素化合物をエッチング剤としてプラズマエッチングをおこなうと、副生する $(CF_x)_n$ と推定される高分子堆積物によってエッチング部や被エッチング材料が汚染されることも多く、定期的なクリーニングが必要である。

一方、エッチング性能の高いガスとして $F_2$ や $ClF_3$ 等が知られており、プラズマを用いないエッチングが模索されている。しかし、これらにおいても金属に対しては十分なエッチング速度を有するものの、非酸化物系セラミックスや酸化物に対してはエッチング速度が十分には高くない。

〔問題点を解決するための具体的手段〕

本発明者らは、このような従来法の問題点に鑑

み鋭意検討の結果、フッ化塩素ガスだけでなく、 $F_2$ やその他のインターハロゲン化合物に対し、 $HF$ 、 $HCl$ 、 $BF_3$ 等の含ハロゲン酸性ガスを添加した混合ガスは、固体表面における反応性が飛躍的に増大することを見出し本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、 $F_2$ またはインターハロゲン化合物の少なくとも1種以上と含ハロゲン酸性ガスを含有することを特徴とする混合ガス組成物である。

本発明の混合ガス組成物は特に固体表面における反応性が極めて高いものであり、好適な使用例としては、薄膜形成装置の堆積物あるいは薄膜形成部材の薄膜のクリーニングがある。その対象としては、窒化珪素、窒化チタン、炭化チタン、炭化珪素、炭化ホウ素等の非酸化物系セラミックス、または酸化チタン、シリカ、アルミナ等の酸化物であるが、これらは堆積物であるため化学量論的な化合物とはなっていない場合もあり、水素や酸素、その他の元素を含有する化合物となっている

場合もあるが、当然これらの物質も含まれる。

本発明の混合クリーニングガス組成物は、これらの化合物に対しエッチング速度が著しく増加するという効果があり短時間でクリーニングできて作業能率が大きく向上するという効果がある。

上記の材料以外の種々の金属や合金に対しては顕著なエッチング速度の増加はみられないが、そのため逆に以下に述べるような装置または治具等の材質にとって有利な点が生じる。

そこで次に、クリーニングを行う薄膜形成装置、治具、薄膜形成部材の基板材料を使用する上での本発明の効果について説明する。

普通これらの装置には、金属、合金、非酸化物系セラミックス、酸化物等種々のものが使用されているが、装置内に耐食性の大きくないステンレス等の材料を使用した場合、インターハロゲン化合物単独では腐食のためクリーニングの温度を上げることができず、エッチング速度の大きくない非酸化物系セラミックスや酸化物に対しては効率的なクリーニングができなかった。

しかし、本発明の混合クリーニングガス組成物では、エッチングの温度を低下させることができるので、耐食性に関する問題がなくなりステンレス等の合金材料も十分使用できることとなった。例えば最近CVDの支持用具として、熱伝導性および寸法安定性に優れたSUS430が主流になりつつあるが、インターハロゲン化合物単独で窒化珪素薄膜をエッチングしようとする場合十分なエッチング速度を得るためには、150℃程度が必要なため腐食の恐れがあり上記ガスが使用できない。これに対して本発明の混合ガス組成物は十分なエッチング速度を有するため70℃程度でエッチングが可能となるので、十分使用できるという優れた副次的効果を生ずる。また、本発明の混合ガス組成物は、理由は必ずしも定かでないがインターハロゲン化合物単独に比べてこれらの合金材料に対する腐食性が顕著に低下するものである。従って、耐食性を考慮した場合の使用温度の上限が高くなるため、クリーニング対象材料により、そのクリーニング条件を幅広く選択することができるとい

う利点を有するものである。

本発明の主成分となるガスは、 $F_2$  またはインターハロゲン化合物であり、インターハロゲン化合物としては、 $ClF$ 、 $ClF_3$ 、 $ClF_5$ 、 $BrF_3$ 、 $BrF_5$ 、 $IF_5$  等が挙げられ、前記ガスは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

次に、上記主成分に混合する含ハロゲン酸性ガスとしては、 $HF$ 、 $HCl$ 、 $HBr$ 、 $HI$ 、 $BF_3$  等が挙げられ、上記ガスはルイス酸、またはブレンステッド酸としての性質を有する必要がある。

これらのガスは、前記した堆積物である非酸化物系セラミックスや酸化物に吸着することによりこれらの堆積物の化学結合力を弱め、結合の切断を容易にして分解速度を高める働きをするものと考えられる。

混合ガスの組成としては、主成分のインターハロゲン化合物に対し含ハロゲン酸性ガスの添加量として、0.5～50vol%程度が好ましく、添加ガスの量が0.5 vol%程度未満ではエッチング速度増加

の効果が余りなく、一方50vol%より多くなると、インターハロゲンガス量の減少により、エッチング速度はむしろ遅くなり好ましくない。

クリーニングを行う際の温度条件としては、インターハロゲン化合物単独の場合に比較して、30～70℃程度温度を低下させることができ、装置自体が腐食されず十分なエッチング速度でクリーニングできる温度範囲は、およそ室温～250℃の範囲である。

上記ガスを使用する場合、混合クリーニングガス組成物を100%として使用してもよいが、希釈されたものに比較して反応性が高く、長時間の処理では若干装置材料が腐食される場合もあり時間の設定が難しく、また経済的理由からも普通は不活性ガスで希釈して用いるのが好ましい。希釈する不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、ヘリウム等が使用でき、 $F_2$  またはインターハロゲン化合物ガスと含ハロゲン酸性ガスの合計濃度が1～20vol%となる範囲で希釈することが好ましい。濃度が1 vol%より低い場合、堆積物のエッチング効

果が余り期待できず、またその速度も遅く、一方濃度が20vol%より高い場合は、エッチング効果は十分あるが、腐食速度が速いためその条件の設定が難しく、また経済的にみてもガスの必要量が多くなるため好ましくない。また、クリーニングの際のガスの圧力はどのような圧力でも実施できるが、安全面を考えると1気圧以下が好ましい。

クリーニング方式としては、静置式、流通式のいずれで行ってもよい。

本発明の混合ガス組成物はそのエッチング効果を利用して種々の材料のエッチング用として有用である。

一般にドライエッチングはプラズマ雰囲気下でおこなわれ、本発明の混合ガスにおいても勿論プラズマ雰囲気下で使用しても構わないが、プラズマダメージを回避するためにプラズマレスエッチングに使用の方が好ましい。

本発明の混合ガスをエッチングガスとして使用する場合の対象材料としては、特に限定されず、通常のエッチング用ガスで十分にエッチングでき

る材料も勿論対象になる。しかし、通常エッチングされにくいとされている材料の方が本発明の混合ガスの特性をより発揮できるものである。具体的な材料としては、半導体材料として、単結晶Si、単結晶GeやII-VI族化合物半導体、例えばZnS、ZnSe、ZnTe、CdTe等、III-V族化合物半導体、例えばGaAs、InP等あるいはSiC等があり、絶縁材料としてSiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub>等、導電材料として、多結晶Si、W、Mo、Cr、Ta、Ti等、バリアメタルとしてTiN、TiC、TiW等が挙げられる。

エッチング用ガスとして用いる場合のガスの種類、組成はクリーニング用ガスとはほぼ同様であり、対象材料、エッチング条件、要求物性等を勘案して適宜選択すればよい。

本発明の混合ガスは、各種固体材料のフッ素化剤、表面改質剤あるいは固体表面に微量に存在する水分の除去にも有用である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

#### 実施例1～17、比較例1～14

SUS403基板(35×35mm)上に、プラズマCVDにより10000Åの厚さの窒化珪素またはシリカを堆積させたテストピースをケミカルガスクリーニング装置内(外熱式横型反応炉)に静置し、エッチングを行いそのエッチング速度を測定した。

クリーニング対象物、温度、ガス組成、エッチング速度を第1表に示す。

エッチング速度の測定は、熊本大学研究所製の非接触二次元、三次元微細形状測定機(ET-30RK)を用いて行った。

この結果より、インターハロゲン化合物または含ハロゲン酸性ガス単独の場合に比較して、混合ガス系においては、エッチング速度の大幅な増加があることがわかる。また、これらの反応を行った後、基板を観察したが殆ど表面の変化は認められず、基板の重量増加も0.1wt%以下であり、殆ど腐食されていないことがわかった。

#### 実施例18～20、比較例15～17

実施例1と同じ装置を使用し、Ni基板上に第1

表に示す非酸化物系セラミックスの被膜を、いずれも50000Åの厚さで形成させたテストピースでクリーニング試験を実施し、実施例1と同様の測定装置でそのエッチング速度を測定した。

クリーニング対象物、温度、ガス組成、エッチング速度を同じく第1表に示す。

この結果から、インターハロゲン化合物単独に比べて、混合ガスではより低い温度でクリーニングできることがわかる。

(以下空白)



第1表

実施例	クリーニング対象物	処理温度(℃)	ガス組成 (vol%)			エッチング速度 (Å/min)
			主成分ガス	添加ガス	希釈ガス	
1	酸化珪素	70	ClF <sub>3</sub> 9	HF 1	N <sub>2</sub> 90	980
2	"	"	" 8	" 2	"	960
3	"	"	" 9	HCl 1	"	180
4	"	"	" 9	BF <sub>3</sub> 1	"	160
5	"	"	F <sub>2</sub> 9	HF 1	"	910
6	シリカ	"	ClF <sub>3</sub> 9	" 1	"	450
7	"	"	" 8	" 2	"	560
8	"	"	" 9	HCl 1	"	180
9	"	"	" 9	BF <sub>3</sub> 1	"	160
10	"	"	F <sub>2</sub> 9	HF 1	"	410
11	酸化珪素	"	ClF <sub>3</sub> 4.5	" 0.5	"	710
12	"	"	" 4	" 1	N <sub>2</sub> 95	900
13	"	"	" 3.5	" 1.5	"	520
14	"	"	" 1.9	" 0.1	N <sub>2</sub> 98	500
15	"	"	" 1.7	" 0.3	"	500
16	"	"	BrF <sub>3</sub> 9	" 1	N <sub>2</sub> 90	5200
17	"	"	IF <sub>3</sub> 9	" 1	"	410
18	炭化チタン	180	ClF <sub>3</sub> 50	" 10	He 40	140
19	炭化チタン	120	" 50	" 10	"	150
20	炭化珪素	100	" 50	" 10	"	110
比較例1	酸化珪素	70	ClF <sub>3</sub> 10	-	N <sub>2</sub> 90	100
2	"	"	F <sub>2</sub> 10	-	"	90
3	"	"	HF 10	-	"	-
4	"	"	HCl 10	-	"	-
5	"	"	BF <sub>3</sub> 10	-	"	-
6	シリカ	"	ClF <sub>3</sub> 10	-	"	10以下
7	"	"	F <sub>2</sub> 10	-	"	10以下
8	"	"	HF 10	-	"	130
9	"	"	HCl 10	-	"	-
10	"	"	BF <sub>3</sub> 10	-	"	-
11	酸化珪素	"	ClF <sub>3</sub> 5	-	N <sub>2</sub> 95	100
12	"	"	" 2	-	N <sub>2</sub> 98	100
13	"	"	BrF <sub>3</sub> 10	-	N <sub>2</sub> 90	3000
14	"	"	IF <sub>3</sub> 10	-	"	30
15	炭化チタン	230	ClF <sub>3</sub> 50	-	He 50	-
16	炭化チタン	150	" 50	-	"	-
17	炭化珪素	"	" 50	-	"	-

注、エッチング速度の欄の-はほとんどエッチング効果が認められないことを示す。

## 実施例21

2インチφ、厚み250μmの単結晶シリコンウェハおよびガラス基板(井7059)上に10,000Åの膜厚の、シリカ、酸化珪素、炭化チタン、窒化チタン、炭化珪素の各層を形成したサンプルを用い、市販のエッチング装置によりエッチングをおこなった。サンプルは上部表面にPMMA系ホトレジストにより1μmの線幅で形成したパターンを用いた。エッチングは前記装置にサンプルをセットし、当該装置の内部を完全に真空排気しHeを定圧まで封入する。そのあと当該装置の内部を再度真空排気し、エッチングガスであるClF<sub>3</sub>(9vol%)、HF(1vol%)および希釈ガスとしてAr(90vol%)の混合ガスを徐々に導入し、76 Torr、常温にて所定時間流通した。このサンプルを直角に切断し、その断面を走査電子顕微鏡で観察し、ホトレジストで覆われていない部分のエッチング深さを測定したところ次の通りであった。なお、( )内は処理時間を示す。

単結晶Si: 1.5μm(2分)、シリカ: 0.4μm(20分)、酸化珪素: 0.8μm(20分)、炭化チタン: 0.4μm(60分)、窒化チタン: 0.5μm(60分)、炭化珪素: 0.4μm(60分)。

## [発明の効果]

本発明の混合ガス組成物は、F<sub>2</sub>またはインターハロゲン化合物単独に比べて非酸化物系セラミックスまたは酸化物堆積物のクリーニング(エッチング)速度を著しく増加させ、クリーニングの作業効率を向上させるだけでなく、より低温で作業を行うことができるので、エッチング速度の余り変わらない金属、合金を装置、治具に使用した場合、より耐食性の低い材料を使用することができ、より広範囲で安価な装置材料等を使用することができるという効果を奏する。また、本発明の混合ガス組成物は半導体材料をはじめとして各種の材料のドライエッチング用のガス、固体材料のフッ素化剤、表面改質剤、脱水剤等として有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**